

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

## POSITIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTOLYTE BATTERY

Patent Number: JP5335018

Publication date: 1993-12-17

Inventor(s): MAEDA HIROJI; others: 01

Applicant(s):: SANYO ELECTRIC CO LTD

Requested Patent:  JP5335018

Application Number: JP19920139449 19920529

Priority Number(s):

IPC Classification: H01M4/62 ; H01M4/06

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

PURPOSE:To provide a positive electrode for a non-aqueous electrolyte battery which enables large current pulse discharge even at a low temp.

CONSTITUTION:A positive electrode contains an active material, a fluoric type resin, and a heat-resistant fluoric type surface active agent. This allows producing a positive electrode for a non-aqueous electrolyte battery equipped with improved wettability, and a resultant battery exhibits less voltage drop even at the time of pulse discharge at a low temp.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-335018

(43)公開日 平成5年(1993)12月17日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>H 01 M 4/62  
4/06

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

Z  
J

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21)出願番号

特願平4-139449

(22)出願日

平成4年(1992)5月29日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社  
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

(72)発明者 前田 広二

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株  
式会社内

(72)発明者 福岡 悟

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株  
式会社内

(74)代理人 弁理士 中島 司朗

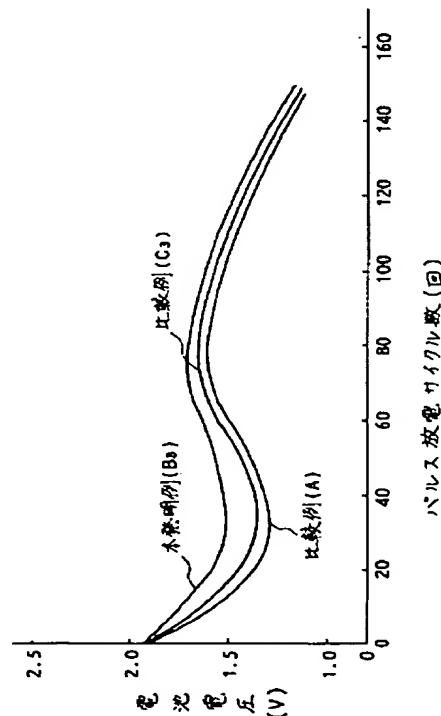
(54)【発明の名称】 非水電解液電池用正極

(57)【要約】

【目的】 低温下においても大電流パルス放電を可能とする非水電解液電池用正極を提供することを目的とする。

【構成】 正極が、活性物質とフッ素系樹脂及び耐熱性のフッ素系界面活性剤を含有することを特徴とする。

【効果】 本発明によれば、濡れ性の改善された非水電解液電池用正極を提供でき、これにより、低温下でのパルス放電に際しても電圧降下の少ない電池と成し得る。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質とフッ素系樹脂及び耐熱性のフッ素系界面活性剤を含有することを特徴とする非水電解液電池用正極。

【請求項2】 前記耐熱性のフッ素系界面活性剤の正極への添加量が、0.1～0.5wt%であることを特徴とする請求項1の非水電解液電池用正極。

## 【発明の詳細な説明】

{0 0 0 1}

【産業上の利用分野】本発明は、接着剤としてフッ素系樹脂を使用した非水電解液電池に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、非水電解液用の電極形成に際し、活物質相互を結着し活物質を電極芯体に固着するためには、フッ素系樹脂などの結着剤が使用されている。ところで、フッ素系樹脂は有機溶媒に安定であり非水電解液用電極の結着剤として有用であるが、他方、撥水性や撥油性を有し、また結着剤として充分に効果あらしめるためには電極構成成分の20数wt%程度の添加を必要とするため、電極の電解液に対する濡れ性を悪くし電池特性を低下させる傾向がある。この為、フッ素系樹脂を多く添加してある正極を用いて構成した電池は、放電特性が低下する傾向にあり、そして一般に電池は低温になると放電特性が低下するため、特に低温下における放電特性の低下が大きくなる。したがって、該電池を大電流パルス放電が要求されるカメラ用途等に使用した場合、寒冷地においては電池電圧の低下によりカメラの使用が不可能となるなどの問題があった。この為、従来より低温下においても大電流パルス放電能の低下が少ない高性能電池への要求が高まっていた。

【0003】この様な背景の下、結着剤としてフッ素系樹脂の代わりに濡れ性の良いスチレンーブタジエンゴムを用いる方法（特開昭53-74242）や、フッ素系樹脂を用いた正極にさらに非イオン界面活性剤を添加し、フッ素系樹脂の濡れ性の悪さを改善する方法（特開昭63-236258）などが提案されている。

(0004)

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、非水電解液電池用正極の製造に際しては、電池性能の向上のため、250°C以上の高温熱処理を施し水分の除去を行うことが望ましいが、上記公知技術の使用するスチレン-ブタジエンゴム等のゴム系接着剤は、一般にフッ素系樹脂に比べ耐熱性が劣り、200~250°C付近の温度で分解し結着力が低下する虞があるため高温熱処理を施すことに支障があった。また、フッ素系樹脂と共に非イオン界面活性剤を用いる方法にあっては、非イオン界面活性剤が210°C付近の温度で分解しその界面活性能を失う虞があるため、結局、高温熱処理が成しえないという問題があった。

(0005) 本発明は、この様な問題を解決するために

なされたものであって、正極を高温加熱処理しても電極特性が低下することのない非水電解液電池用正極を提供し、もって低温下においても大電流パルス放電を可能とする非水電解液電池を提供することを目的としている。

[0006]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1の発明は、活物質とフッ素系樹脂及び耐熱性のフッ素系界面活性剤を含有することを特徴とする。請求項2の発明は、上記発明において耐熱性のフッ素系界面活性剤の正極への添加量が、0.1～0.5wt%であることを特徴とする。

[0007]

**【作用】**本発明は、上記構成により、以下のように作用する。即ち、本発明は、結着剤としてフッ素系樹脂を使用したことにより、該フッ素系樹脂が非水電解液中でも安定した結着力を保持し、また水分除去のために250°C以上の高温熱処理を施してもその結着力を低下することなく、正極活性物質を結着保持する。

【0008】また、本発明は、界面活性剤として耐熱性のフッ素系界面活性剤を使用したことにより、該フッ素系界面活性剤がフッ素系樹脂に起因する電極の濡れ性の悪さを改善でき、更にこの濡れ性改善作用は、前記高温熱処理によっても低下することなく発揮できる。従つて、本発明によれば、電池特性を向上させることができ、特に低温下での大電流パルス放電による電圧降下を少なくできるという作用効果を奏する。

[0009]

【実施例】本発明を実施例に基づき説明する。

### 〔正極合剤の作製〕

(1) 熱処理された電解二酸化マンガンを活物質として、該活物質100重量部、グラファイト10重量部を加えて混合し、更にこの混合物100重量部に接着剤としてポリ四フッ化エチレンディスバージョン（固体分60 wt %）7重量部を加え混練する。

【0010】この様にして作製した混練物を、以下混練合剤Aと称する。

(2) 上記混練合剤Aに、フッ素系界面活性剤( $C_8F_{17}SO_3Li$  ; 三菱金属株式会社製EFTOP : EF1-05)を水に溶かし所定の容量注加して混練し、混練合剤Aに対し前記フッ素系界面活性剤の添加量が、それぞれ0.05wt%、0.1wt%、0.5wt%、1.0wt%となる各種混練物を作製した。

【0011】この様にして作製した混練物を、以下混練合剤B ( $B_1 \sim B_4$ ) と称する。

(3) 上記混練合剤Aに、非イオン界面活性剤であるマーポゾール90（松本油脂株式会社製）をそれぞれ0.05wt%、0.1wt%、0.5wt%、1.0wt%添加しさらに混練した。

この様にして作製した混練物を、以下混練合剤C ( $C_1$  ~  $C_4$ ) と称する。

【実施例】上記で作製した混練合剤Aを平均粒径1mm前後に粉碎し整粒した後、ローラで加圧して約0.3mのシート状混練物とし乾燥した。次にこのシート状混練物2枚をステンレスのラス板を芯体としてサンドイッチ状に重ね合わせ、ローラでその両面を圧着しつつ厚さが約0.45mmとなるまで圧延して、正極基板を作製する。この正極基板を幅25mm、長さ195mmに切断し、さらに中央部分を剥離し、集電端子をスポット溶接して正極とし、この正極を280°Cで2時間加熱処理し水分除去を行った。

【0012】次いでこの正極と、幅23mm、長さ0.2mmの集電体端子を取りつけた従来技術に係る金属リチウム負極とをポリプロピレン製セパレータを間に挟み重ね合わせて渦巻き状に巻き、ステンレス製の外装缶に挿入した後、この負極集電体端子および正極集電体端子を外装缶に溶接した。そして、この外装缶内に1モル濃度にLiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>を溶解したエチレンカーボネートとブチレンカーボネートとの等量混合液を注入し、通常の方法により円筒型電池を作製した。

【0013】この様にして作製した電池を、以下本発明例B(B<sub>1</sub>～B<sub>4</sub>)と称する。

#### 【比較例】

(1) 前記〔正極合剤の作製〕(1)の混練合剤Aを用い、上記実施例と同様の方法により円筒型電池を作製した。この様にして作製した電池を、以下比較例Aと称する。なお、この電池の正極は、結着剤としてフッ素系樹脂が添加されているものの、界面活性剤が全く添加されていない。

(2) 前記〔正極合剤の作製〕(3)の混練合剤Cを用い、上記実施例と同様の方法により円筒型電池を作製した。

【0014】この様にして作製した電池を、以下比較例C(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)と称する。なお、この電池の正極は、結着剤としてフッ素系樹脂が添加されており、かつ界面活性剤として非イオン系のマーポゾール90が添加されている。

【実験1】上記で作製した各種の電池について、実験条件を温度-10°C、放電電流1.5Aで、放電時間5秒間、休止時間7秒のパルス放電サイクルを繰り返し、パルス放電における電池電圧の変化を調べた。

【0015】その結果を図1～図3に示す。以下、図に基づき説明する。図1は本発明例Bにおいて、耐熱性のフッ素系界面活性剤であるC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Liの添加量を

変化させた場合における各電池のパルス放電特性を示すグラフである。なお、比較のためC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Li無添加の比較例Aを併せて示してある。

【0016】図1から明らかのように、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Liの添加量が0.05wt% (B<sub>1</sub>) から1.0wt% (B<sub>4</sub>) と増えるにつれ、電池電圧の降下程度が小さくなっている。また、いずれの添加量の電池においてもC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Li無添加の場合に比較して電圧降下が少ないことが判る。図2は非イオン界面活性剤であるマーポゾール90の添加量を変化させた場合における各電池のパルス放電特性を示すグラフである。

【0017】図2から、マーポゾール90の場合は、その添加量が0.05wt% (A<sub>1</sub>) から1.0wt% (A<sub>4</sub>) と増加しても、パルス放電時の電圧降下があまり改善されていないことが判る。この原因は、正極を熱処理した際にマーポゾール90が熱分解し界面活性性能が低下したために、正極の塗れ性が悪くなった結果と考えられる。

【0018】図3は正極に全く界面活性剤を添加しなかった場合(比較例A)、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Liを0.5wt%添加した場合(本発明例B<sub>3</sub>)、及びマーポゾール90を0.5wt%添加した場合(比較例C<sub>3</sub>)について、各電池のパルス放電特性を示すグラフである。図3から明らかのように、非イオン界面活性剤マーポゾールを添加した比較例C<sub>3</sub>は、界面活性剤無添加の比較例Aに比べ若干電圧降下を抑制しているもののその程度は小さい。他方、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Li添加の本発明例B<sub>3</sub>は、比較例A及び比較例C<sub>3</sub>に比べパルス放電特性が顕著に改善されていることが判る。

【0019】表1に上記図1～3の結果を、各電池についてパルス放電サイクルを100回程繰り返し場合における最低放電電圧値を示す。表1から、界面活性剤としてC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Liを0.1wt%以上添加すれば、パルス放電による電池電圧の低下を顕著に抑制できることが判る。しかし、界面活性剤は、本来、主にフッ素系樹脂の使用に起因する電極の濡れ性を改善するためのものであって、その添加量は必要最小限であるのが望ましい。このことから、本発明の構成要素の1つである耐熱性のフッ素系界面活性剤は、正極構成材全量に対し0.1wt%～0.5wt%の添加量とするのが好ましい。

#### 【0020】

#### 【表1】

電池の種類	界面活性剤添加量(Wt%)				
	0	0.05	0.1	0.5	1.0
比較例A(無添加)	1.28V				
本発明例B( $C_8F_{17}SO_3Li$ )		1.33V	1.40V	1.50V	1.51V
比較例C(マーポゾール90)		1.29V	1.31V	1.34V	1.35V

【0021】なお、上記実施例では、活物質として二酸化マンガン、フッ素系樹脂としてポリ四フッ化エチレン、耐熱性のフッ素系界面活性剤として $C_8F_{17}SO_3Li$ をそれぞれ使用したが、これに限定されるものでないことは勿論であって、活物質としては例えば、酸化銅、酸化鉛などの金属酸化物、硫化銅、硫化鉄などの硫化物、フッ化銅、フッ化黒鉛などのハロゲン化物などが使用できる。またフッ素系樹脂としては例えば、ポリ四フッ化エチレンと六フッ化プロピレンの共重合体、ポリフッ化ビニリデンなどが使用できる。更に耐熱性のフッ素系界面活性剤としては例えば $RfSO_3M$ （但し、 $Rf\cdots C_6F_{13}-$ 、 $C_8F_{17}-$ ； $M\cdots K$ 、 $Na$ 、 $NH_4$ 、 $Li$ ）などが使用できる。

## 【0022】

【発明の効果】以上に説明したように本発明によれば、正極構成材の接着性および濡れ性を改善でき、且つ該正

極の製造工程において、水分除去のための高温熱処理を該正極に施したとしても、該正極の濡れ性が低下することのない非水電解液電池用正極を提供できる。従つて、本発明正極を用いることにより、非水電解液電池の電池特性を向上させることができ、特に低温下での大電流パルス放電による電圧降下を少なくできるという顕著な効果を得ることができる。これにより、寒冷地でのカメラ用途に使用できる電池を提供できることになる。

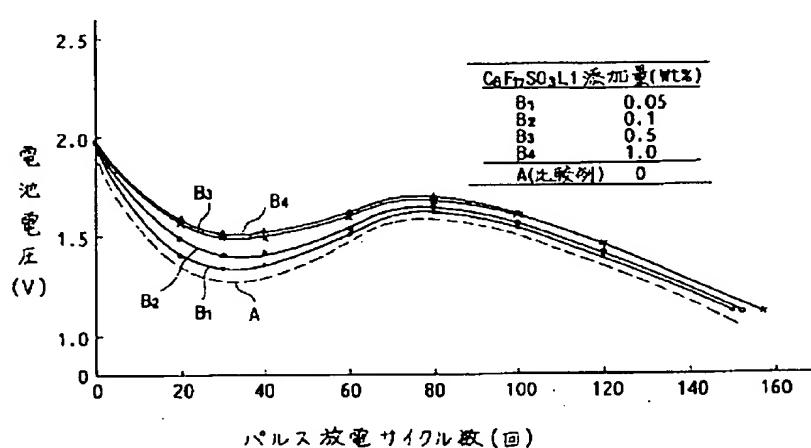
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明例電池の低温パルス放電特性を示すグラフである。

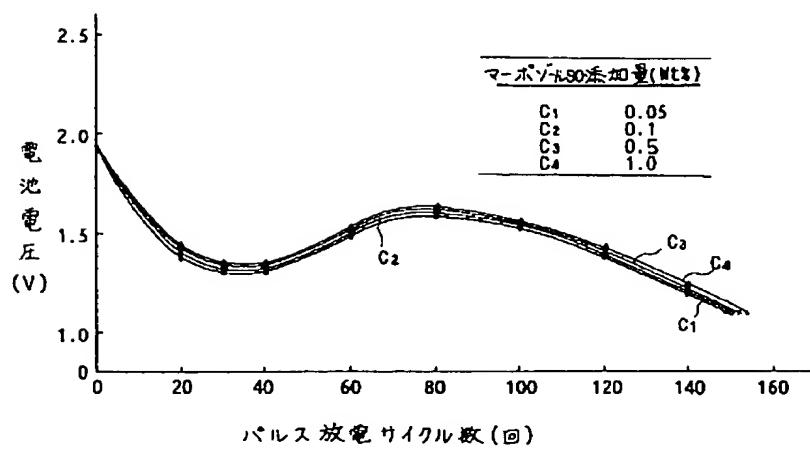
【図2】比較例電池（マーポゾール）の低温パルス放電特性を示すグラフである。

【図3】本発明例電池と比較例電池との低温パルス放電特性の違いを示すグラフである。

【図1】



【図2】



【図3】

